

2/4/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

IM- *Image available*

AA- 1995-169578/199522|

XR- <XRAM> C95-078860|

XR- <XRPX> N95-132953|

TI- **Red emitting organic electroluminescent device - useful for digital printing photographic colour paper|**

PA- EASTMAN KODAK CO (EAST)|

AU- <INVENTORS> COMFORT D; TANG C W; WEIDNER C H; COMFORT D L|

NC- 005|

NP- 003|

PN- US 5409783 A 19950425 US 94201292 A 19940224 199522 B|

PN- EP 669387 A1 19950830 EP 95200356 A 19950215 199539

PN- **JP 7288184** A 19951031 JP 9524259 A 19950213 199601|

AN- <LOCAL> US 94201292 A 19940224; EP 95200356 A 19950215; JP 9524259 A 19950213|

AN- <PR> US 94201292 A 19940224|

CT- EP 513370; EP 519423; US 4741976; US 4775820|

FD- US 5409783 A H05B-033/14

FD- EP 669387 A1 C09K-011/06

<DS> (Regional): DE FR GB

FD- JP 7288184 A H05B-033/14|

LA- US 5409783(17); EP 669387(E<PG> 27); JP 7288184(19)|

DS- <REGIONAL> DE; FR; GB|

AB- <BASIC> US 5409783 A

An organic electroluminescent device comprises an anode, an organic hole injecting and transporting zone, a doped luminescent zone, an electron transport zone and a cathode. The doped luminescent zone is comprised of a fluorescent phthalocyanine cpd. capable of emitting a wavelength in the range 660-780 nm. The phthalocyanine cpd. forms 0.01-3 vol.% of the doped luminescent zone.

Also claimed is a red-emitting organic electroluminescent device as above where the doped luminescent zone contains a fluorescent phthalocyanine cpd. of formula (I) in amt 0.01-3 vol.%, in which M = 2H or a metal, X1, X2 = H, halogen, CnH2n+1 where n = 0-20, or cyano; and Y = halogen, alkoxyl and phenoxy contg. cpds. when B = 1.

Also claimed is a red-emitting organic electroluminescent device as above where the doped luminescent zone contains a fluorescent phthalocyanine cpd. of formula (II) in amt. 0.01-3 vol.%, in which M = Mg, Li, Na, Ca, Zn, Al, Ga and In; X = H; and Y = Cl or F when B = 1.

USE - Useful for digital printing photographic colour paper.

ADVANTAGE - It efficiently emits a wavelength in the range of 660-780 nm. The monolithic integration of the emitters into a high density array on a common support permits the fabrication of an

inexpensive printhead.

Dwg.0/6|

DE- <TITLE TERMS> RED; EMIT; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; USEFUL;
DIGITAL; PRINT; PHOTOGRAPH; COLOUR; PAPER|

DC- E12; L03; P85; U11|

IC- <MAIN> C09K-011/06; H05B-033/14|

IC- <ADDITIONAL> C07D-487/22; G09F-009/30; H05B-033/22|

MC- <CPI> E23-B; E24-A03; L03-C04A|

MC- <EPI> U11-A15|

FS- CPI; EPI; EngPI||

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-288184

(43) 公開日 平成7年 (1995) 10月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14				
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
G 0 9 F 9/30	3 6 5	A 7610-5G		
H 0 5 B 33/22				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-24259	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロチェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成7年 (1995) 2月13日	(72) 発明者	チン ワン タン アメリカ合衆国 ニューヨーク 14625 ロチェスター パーク・レイン 176
(31) 優先権主張番号	2 0 1 2 9 2	(72) 発明者	チャールズ エイチ ウェイドナー アメリカ合衆国 ニューヨーク 14519 オンタリオ パーソンズ・エイカーズ 363
(32) 優先日	1994年2月24日	(74) 代理人	弁理士 伊東 忠彦 (外1名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

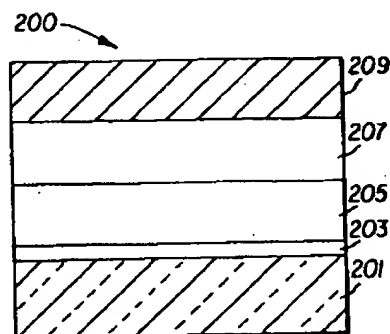
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色発光有機エレクトロルミネセンス装置

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 赤色或いは濃い赤色のスペクトル領域で発光し得る改良されたEL装置を提供する。

【構成】 有機エレクトロルミネセンス装置は、順次にアノード102と、有機正孔注入及び輸送ゾーンと、不純物がドーピングされたルミネセンスゾーンと、電子輸送ゾーンと、カソード104とからなり、不純物がドーピングされたルミネセンスゾーンは660乃至780nmの範囲の波長を放出し得る発光性フタロシアニン化合物を含む。

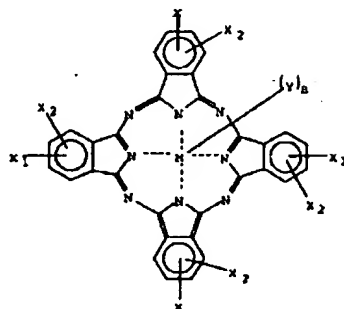


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 順次にアノードと、有機正孔注入及び輸送ゾーンと、不純物がドーピングされたルミネセンスゾーンと、電子輸送ゾーンと、カソードとからなる有機エレクトロルミネセンス装置であって、

前記ドーピングされたルミネセンスゾーンは660乃至780 nmの範囲の波長を放出し得る発光性フタロシアニン化合物を含み、前記フタロシアニン化合物は上記ドーピングされたルミネセンスゾーンの0.01乃至3体積パーセントを構成することを特徴とする装置。

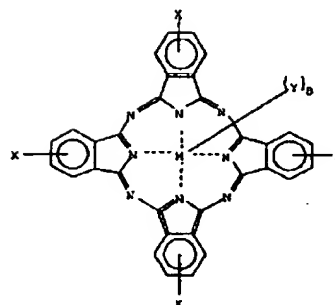


を有し、式中：Mは二つの水素及び金属から選択され、 X_1 又は X_2 は、水素、ハロゲン、nが0乃至20である C_6H_{4+n} 、及びシアノ基から選択される基の一つを表わし、

(Y)_Bは、Bが0又は1を表わし、Bが1である場合に、Yはハロゲン、アルコキシル及びフェノキシルを含む化合物からなる群より選択されることを特徴とする装置。

【請求項3】 順次にアノードと、有機正孔注入及び輸送ゾーンと、ドーピングされたルミネセンスゾーンと、電子輸送ゾーンと、カソードとからなる赤色発光有機エレクトロルミネセンス装置であって、前記ドーピングされたゾーンは発光性フタロシアニン化合物を含み、ここで、上記フタロシアニン化合物は上記不純物がドーピングされたルミネセンスゾーンの0.01乃至3体積パーセントを構成し、構造式：

【化2】



を有し、式中：Mは、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム及びインジウムよりなる群から選択され、

Xは水素から選択され、

(Y)_BはBが0又は1であり、Bが1である場合に、Yは塩素及びフッ素よりなる群から選択されることを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネセンス(EL)装置に係り、特に、アノード電極とカソード電極の間に置かれる赤色発光層又はゾーンを有するエレクトロルミネセンス装置に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス装置は約20年に亘り周知であるが、その性能の限界は多数の望ましい応用に対し障害となっている。その上、かかる装置は主として視覚的な表示の応用として開発されている。かくして、選択される有機発光性材料は、青、緑及び赤に対する約460、550及び630nmで通常放射の最大値を有し、可視スペクトルに十分な色を生ずる。

【0003】1965年3月9日に発行されたグルニー(Gurnee)等による米国特許第3,172,862号明細書に有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。このEL装置は、透明性電極と金属性電極とに伝導的に隣接して置かれた発光層により形成されている。上記発光層は、複合有機ホスト材料と、縮合ベンゼン環を有する複合有機活性剤と、微細に分割された伝導性材料とより形成されている。ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン(picene)、カルバゾール、フルオレン、ピフェニル、テルフェニル(terphenyls)、クォーターフェニル(quarterphenyls)、トリフェニレン酸化物、ジハロピフェニル、トランスースチルベン及び、4-ジフェニルブタジエンは有機ホスト材料の例として示されている。アントラセン、テトラセン、及びペンタセンは、活性剤の例として挙げられ、アントラセンは緑色の色相を分け、ペンタセンは赤色の色相を分ける。クロム及び真鍮は金属性電極の例として開示され、透明性電極としては伝導性ガラスが挙げられている。発光層は「できる限り薄く、約0.0001インチ」、即ち、2.54マイクロメートルであると記載されている。エレクトロルミネセンスは800ボルト及び2000ヘルツであると報告されている。

【0004】高い電圧及び周波数を使用する欠点が認められるので、グルニーの米国特許第3,173,050号明細書には、電極間に5乃至50%の電圧降下を誘起するインピーダンス層を発光層に次いで使用することにより得られる110ボルトの直流電流のエレクトロルミネセンスが報告されている。比較的最近まで、従来技術によれば、アルカリ金属性カソードと、不活性の雰囲気と、比較的厚い単結晶アントラセンの発光素子と、及び/又は、特定化した装置の幾何学的配置を必要とする如くの装置構成を徐々に調べることでグルニー法の性能を最も適度に改善させることが報告されている。例えば、メール(Mehl)の米国特許第3,382,394号明細書、メール等の米国特許第3,530,325号明細書、ロース(Roth)の米国特許第3,359,445号明細書、ウィリアムズ(Williams)の米国特許第3,772,556号明細書、1971年発行の日本応用物理学会誌、第10巻、ページ527-528に掲載のカワベ(Kawabe)等による「不純物がドーパされたアントラセンの緑色光のエレクトロルミネセンス(Electroluminescence of Green Light Region in Doped Anthracene)」、パートリッジ(Partridge)の米国特許第3,995,299号明細書を参照のこと。

【0005】1969年のRCAレビュー、第30巻、ページ332-334に掲載されているドレスナー(Dresner)による「アントラセンの双注入形エレクトロルミネセンス」において、厚いアントラセンの発光素子と、アルカリ金属性カソードと、上記アルカリ金属が自然に酸化するのを防止する不活性の雰囲気とを利用する従来技術のEL装置の性能レベルが別個に確認されている。かかるEL装置は30 μ mよりも厚く、300ボルトを上回る動作電位を必要とする。発光体層の厚さを低減させ、これにより50ボルトよりも低い電位レベルで動作させ得るようにするため、ドレスナーは、伝導性ガラスのアノードと、金、プラチナ又はテルルのグリッドカソードとの間でアントラセンの粉末を被うことを試みたが、10 μ m未満の厚さの発光体層はピンホールがあるために巧く実現できなかった。

【0006】ドレスナーの米国特許第3,710,167号明細書には、グルニー等の特許明細書、或いは、グルニーの特許明細書に記載されているのと同様の複合有機化合物を厚さが10 μ m未満、(好ましくは、1乃至5 μ m)の発光層の単一の成分として利用するより有望なEL装置が記載されている。10オングストローム未満の厚さの対応するアルミニウム又はシリコン酸化物の層を有するアルミニウム、又は、縮退したN+シリコンからなるトンネル注入型カソードが利用されている。

【0007】有機EL装置の構成における最新の成果は、一方は特に正孔を輸送するように選ばれ、他方は特に電子を輸送するよう選ばれた二つの極めて薄い層(組み合わせた厚さは1.0 μ m未満である)がアノードとカソードを隔離し、装置の有機ルミネセンスゾーンとして機能するEL装置の構成から得られた。これにより、印加すべき電圧は、始めて電界効果トランジスタのような集積回路のドライバに適合性のある範囲に低下させることが可能である。同時に、上記の低い駆動電圧における光の出力は、共通の周囲の照明条件下において十分に観察することができる。

【0008】例えば、タン(Tang)の米国特許第4,356,429号明細書には、伝導性ガラスの透明性アノードと、1000オングストロームの厚さのフタロシアニン銅の正孔輸送層と、1000オングストロームの厚さのフタロシアニン銅の電子輸送層と、装置のルミネセンスゾーンとしても機能する1000オングストロームの厚さのポリ(スチレン)中のテトラフェニルブタジエンの電子輸送層と、銀のカソードとから形成されるEL装置が例1として開示されている。上記EL装置は30乃至40mA/cm²の範囲の平均電流密度において20ボルトのバイアスで青色光を放出する。装置の輝度は5cd/m²である。上記のタンの文献には、有用なカソードは、インジウム、銀、スズ及びアルミニウムの如くの仕事関数の小さい一般的な金属から形成されるべきであることが示されている。

【0009】EL装置の有機層の更なる改良は、パンス

ライケ(Van Slyke)等の米国特許第4,539,507号明細書に記載されている。例1を参照するに、順次の750オングストロームの正孔輸送型1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンと、電子輸送型4,4'-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンズオキゾリル(benzoxazolyl))スチルベン層が透明性の伝導性ガラスのアノードに真空蒸着され、後者は更に装置のルミネセンスゾーンを提供する。インジウムはカソードに利用される。EL装置は青-緑色の光(520nmピーク)を発光する。最大輝度は、印加電圧が22ボルトの場合に約140 mA/cm²の電流密度で340 cd/m²が得られる。20ボルトで駆動される場合に、最大の電力節約効果は約1.4×10⁻¹ワット/ワットであり、最大のELの量的効果は約1.2×10⁻²フォトン/電子である。銅、スズ、鉛、マグネシウム、マンガン及びアルミニウムは、カソードの構成物として特に挙げられている。

【0010】バンスライケ等の米国特許第4,720,432号明細書には、順次に列挙してアノードと、有機正孔注入及び輸送ゾーンと、カソードとからなる有機EL装置が記載されている。上記有機EL装置は、その上、有機正孔注入及び輸送ゾーンが、正孔注入型ポルフィリン系化合物を含むアノードに隣接する層と、上記正孔注入層と電子注入及び輸送層との間に挿入された正孔輸送型芳香族第三級アミンを含む層とからなることを特徴とする。

【0011】タン等の米国特許第5,059,862号明細書には、アルカリ金属以外の少なくとも一つは4eV未満の仕事関数を有する複数の金属から形成されたカソードよりなるEL装置が開示されている。タン等の米国特許第4,769,292号明細書には、正孔-電子再結合を担い得る有機ホスト材料と、正孔-電子再結合によって放出されるエネルギーに応じて光を放出し得る発光性色素材料からなる、厚さが1μm未満の発光ゾーンを有するエレクトロルミネセンス装置が開示されている。

【0012】ペリー等の米国特許第4,950,950号明細書には、正孔-電子再結合を担い得る有機ホスト材料からなる発光ゾーンを有するエレクトロルミネセンス装置が開示されている。正孔輸送剤はシラザーネ(silazane)である。エグチ等の米国特許第4,775,820号明細書には、電子受容性有機化合物の層と、電子供与性有機化合物の装置と、絶縁性を有する層とを含む多層エレクトロルミネセンス装置が開示されている。EL作用を有する化合物として開示されているものは、融合した多環式芳香族炭化水素、*p*-テルフェニル、2,5-ジフェニルオキサゾール、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-ベンゼン、キサンチン、クマリン、アクリジン、シアニン色素、ベンゾフェノン、そのフタロシアニンと金属のキレート、そのポルフィリンと金属のキレート、その8-ヒドロキシキノリンと金属のキレート、ルテニウムキレート、希土類キレート、及び上記化合物の誘導体である。

【0013】エグチ等の米国特許第4,741,946号明細書

には、一対の電極の間に二つのルミネセンス層が設けられ、二つのルミネセンス層の間に電極が設けられているエレクトロルミネセンス装置が開示されている。EL作用を有する化合物には米国特許第4,775,820号明細書に記載された化合物が含まれる。エグチ等の米国特許第4,741,976号明細書には、一対の電極間に挟まれた介在絶縁層と共にEL作用を有するルミネセンス層よりなるEL装置が開示されている。EL作用を有する化合物には米国特許第4,775,820号明細書に記載された化合物が含まれる。

【0014】エグチ等の米国特許第4,725,513号明細書には、混合ラングミュア-プロジェクト(mixed Langmuir-Blodgett)単分子膜よりなるルミネセンス層を有するエレクトロルミネセンス装置が開示されている。ヒライ等の米国特許第4,695,717号明細書には、積層構造の光伝導性層よりなり、その光伝導性層はフタロシアニン色素及び他の化合物から形成することが可能であるディスプレイ装置が開示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は改良されたEL装置を提供することである。本発明の他の目的は、赤色或いは濃い赤色のスペクトル領域で発光し得る改良されたEL装置を提供することである。上記及び他の目的は添付図面及び処理の説明により明らかになる。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記の目的に従って、順次にアノード、有機正孔注入及び輸送ゾーン、ドーブされたルミネセンスゾーン、電子輸送ゾーン及びカソードよりなる赤色発光有機エレクトロルミネセンス装置であって、上記ドーブされたルミネセンスゾーンは660乃至780nmの範囲の波長を発光し得る発光性フタロシアニン化合物よりなることを特徴とする装置が提供される。

【0017】

【実施例】本発明の上記及び他の利点は図面と共に以下の詳細な説明を参照することにより一層理解されよう。やむをえず図面を概略的に示しているのは、個々の層の厚さは非常に薄く、種々の装置素子の厚さの差は非常に大きいので、寸法通りの記載、或いは、寸法に比例した記載を行えないからである。

【0018】本発明によるエレクトロルミネセンス、即ち、EL装置100は、図1に概略的に示されている。アノード102は有機ルミネセンス媒体106によってカソード104から隔離されている。アノード及びカソードは、夫々伝導体110及び112により外部電源108に接続される。電源は直流電流、交流電圧源、或いは、断続的な電流電圧源の何れでよい。すべての望ましいスイッチング回路と共に、あらゆる従来の電源を利用することができ、カソードに関し正のバイアスをアノードにかけることが可能である。アノード又はカソードの何れか一方を接地電位にしてもよい。

【0019】EL装置はアノードがカソードよりも高電位にある場合に、前向きにバイアスをかけられたダイオードと見なし得る。上記の条件下において、アノードは、参照符号114で概略的に示す正孔（正の電荷担体）をルミネセンス媒体に注入し、一方、カソードは、参照符号116で概略的に示す電子を上記ルミネセンス媒体に注入する。アノードに隣接するルミネセンス媒体部は、かくして、正孔注入及び輸送ゾーンを形成し、一方、カソードに隣接するルミネセンス媒体部は電子注入及び輸送ゾーンを形成する。注入された正孔及び電子は逆に充電された電極の方に移動する。これにより、正孔-電子再結合が有機ルミネセンス媒体内に生じる。次いで、移動する電子は正孔を埋める際にその伝導電位から価電子帯に降下し、エネルギーは光として放出される。従って、有機ルミネセンス媒体は電極間に各電極から移動性の電荷担体を受けるルミネセンスゾーンを形成する。選択される構造の違いに依存して、放出された光は、電極を隔離する一以上のエッジ118、アノード、カソード、或いは、それらのあらゆる組合せを通りルミネセンス材料から放出される。

【0020】電極に逆向きのバイアスをかけると、移動性電荷の移動する方向は反転し、電荷の注入が中断し、光の放出は止まる。有機EL装置を作動させる最も一般的なモードは、前向きにバイアスをかける直流電源を利用し、光の放出を調節するために外部電流の停止、又は、調節に頼ることである。本発明の有機EL装置において、有機ルミネセンス媒体の全体の厚さを $1\mu\text{m}$ （10,000オングストローム）未満に制限することにより電極間に比較的低い電圧を使用すると共に、有効な光の放出に適合する電流密度を維持することが可能である。 $1\mu\text{m}$ 未満の厚さの場合に、20ボルトの電圧を印加することにより、有効な光の放出に適合する 2×10^4 ボルト/cmを上回る場の電位が得られる。以下により詳細に説明する如く、有機ルミネセンス媒体の厚さは、印加電圧の減少及び/又は場の電位の増加が更に得られる0.1乃至 $0.5\mu\text{m}$ （1000乃至5000オングストローム）の範囲内であることが好ましく、この厚さは充分に装置構造の許容範囲内である。

【0021】有機ルミネセンス媒体は非常に薄いので、通常、二つの電極の一方から光を放出することが好ましい。これは、有機ルミネセンス媒体、或いは、別の半透明又は透明性の支持層に半透明又は透明性の被膜として電極を形成することにより実現される。被膜の厚さは光の透過性（又は消光性）と電気的伝導性（又は抵抗性）とのバランスをとることにより定まる。光透過性の金属電極を形成する際の実際的なバランスは、典型的には、約50乃至250オングストロームの厚さの範囲内にある伝導性被膜に対応する。電極が光を透過しないようにする場合には、製造上都合の良いことが分かっているもっと大きい厚さのすべてを利用し得る。

【0022】本発明の好ましい一実施例である有機EL装置200を図2に示す。有機EL装置の開発の歴史的な背景のため、透明性アノードを利用することが一般的である。この透明性アノードは、アノード203を形成するため伝導性のかなり大きい仕事関数の金属又は金属酸化物の透明性層がその上に沈積された透明な絶縁性支持層201を設けることにより得られる。アノードのすぐ近くに隣接する有機ルミネセンス媒体部は正孔輸送ゾーンとして機能するので、有機ルミネセンス媒体は、好ましくは、その正孔輸送効率のために選択された有機材料の層205をアノードに沈着させることにより形成される。図に示された装置200の向きにおいて、その上面に接する有機ルミネセンス媒体部は、電子輸送ゾーンを構成し、その電子輸送効率のために選択された有機材料の層207により形成される。以下に説明する好適に選択された材料で層205及び207を形成する場合に、後者の層はルミネセンスが起きるゾーンを更に形成する。カソード209は有機ルミネセンス媒体の上側の層に沈着させて形成するのが都合よい。

【0023】図3に示す有機EL装置300は本発明の他の好ましい一実施例である。上記の有機EL装置開発の歴史的なパターンに対し、装置300からの光の放出は光透過性（例えば、透明又は実質的に透明な）カソード309を通る。装置300のアノードは装置200と同様に形成し、光の放出はアノード及びカソードの両方を通るようにしてもよいが、図示した好ましい形においては、装置300は比較的大きい仕事関数の金属サブストレートの如くのアノード301を形成するため不透明な電荷伝導性素子を利用する。正孔輸送層305及び電子輸送層307は装置200の対応する層205及び207と同一でもよく、これ以上の説明は必要ない。装置200と装置300の重大な相違点は、後者は有機EL装置に一般的に含まれる不透明なカソードの代わりに薄い光透過性（例えば、透明又は実質的に透明な）カソードを利用する点である。

【0024】装置200及び300を対比するに、本発明による装置は正又は負の何れの極性のサブストレートにも取り付け得る選択の自由があることが分かる。EL装置200及び300の有機ルミネセンス媒体は、単一の有機正孔注入及び輸送層と、単一の電子注入及び輸送層とからなるものとして説明してきたが、以下により具体的に説明する如く上記層の各々を複数の層にすることにより、装置の性能を一層向上させることが可能である。複数の電子注入及び輸送層が存在する場合に、正孔を受ける層は正孔-電子再結合が生じる層であるので、装置のルミネセンスゾーンが形成される。

【0025】本発明の他の一実施例である有機EL装置400を図4に示す。同図の有機EL装置はガラス支持層402とカソード403との間に挟まれた多層の有機薄膜からなる。アノード401には、正孔注入層404

9

と、正孔輸送層405、不純物がドーパされたルミネセンス層406と、電子輸送層407とが順次に設けられる。不純物がドーパされたルミネセンス層406は主にEL装置のスペクトル特性を担う。

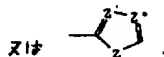
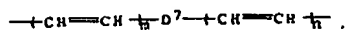
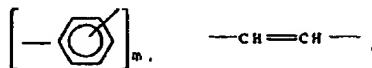
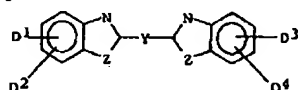
【0026】本発明の実施例において、上記ルミネセンスゾーンは、正孔及び電子の注入を維持し得る有機ホスト材料と正孔電子再結合に応じて光を放出し得る発光材料とよりなる薄膜（以下では厚さが1μm未満であるものを意味する場合に薄膜と呼ぶ）により毎回形成されている。上記ルミネセンス層は、有機ルミネセンス媒体全体を1μm未満、好ましくは、1000オングストローム未満の厚さにすることができるよう、好ましくは50乃至5000オングストローム、最適的には100乃至1000オングストロームの範囲の厚さを有する。

【0027】上記ホスト材料は、有機EL装置の薄膜ルミネセンスゾーンの活性成分として従来より使用されている如何なる材料からも形成し得る点で都合がよい。上述のタン等の米国特許第4,356,429号明細書に記載されているように、薄膜の形成に使用するのに適当なホスト材料にはジアリルプラジエンとスチルベンが含まれる。

【0028】他の薄膜形成ホスト材料として、光学的増白剤、特に、先に引用しここで参考にするパンスライケ等の米国特許第4,539,507号明細書に記載されている光学的増白剤を使用することができる。有用な光学的増白剤には、構造式(I)及び(II)：

【0029】

【化3】



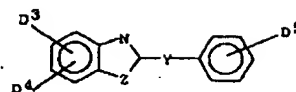
【0034】を表わし、式中：mは0乃至4の値をとる整数を表わし；nはフェニレン及びナフチレンの如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリレン基を表わし；D⁶は、水素；アルキル置換基の如くの1乃至10個の炭素原子を含む飽和脂肪族置換基；フェニル又はナフチル

10

【0030】又は

【0031】

【化4】



【0032】を充たす光学的増白剤が含まれ、式中：D¹、D²、D³及びD⁴は、水素；プロピル、t-ブチル、ヘプチル等の如くの1乃至10個の炭素原子を別個に含む飽和脂肪族基；フェニル及びナフチルの如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリル基；或いは、塩化、フッ化等のハロを表わすか、或いは、D¹とD²又はD³とD⁴は一体的に、メチル、エチル、プロピル等の如くの1乃至10個の炭素原子を含む少なくとも一の飽和脂肪族を任意にもつ融合した芳香族環を完成させるのに必要な原子からなり；D⁵は、メチル、エチル、n-エイコシル等の1乃至20個の炭素原子を含む飽和脂肪族基；フェニル及びナフチルの如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリル基；カルボキシル；水素；シアノ；或いは、塩化、フッ化等のハロを表わし；式(II)においてD³、D⁴及びD⁵の中の少なくとも二つがプロピル、ブチル、ヘプチル等の3乃至10個の炭素原子を含む飽和芳香族である場合に；Zは、-O-、-N(D⁶)-、又は、-S-を表わし；Yは、

【0033】

【化5】

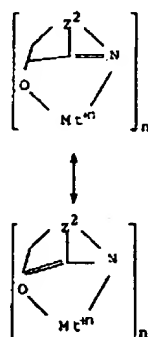
の如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリル；又は、塩化又はフッ化の如くのハロ置換基を表わし；D⁷はフェニル又はナフチルの如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリレン基を表わし；Z'及びZ''は別個にN又はCHを表わす。

【0035】ここで使用する「脂肪族」には、置換されていない脂肪族の他に置換された脂肪族も含まれる。置換された脂肪族の場合の置換基には、例えば、メチル、エチル、プロピル等の1乃至5個の炭素原子を含むアルキル基；例えば、フェニル及びナフチルの如くの6乃至10個の炭素原子を含むアリル基；塩化及びフッ化等の如くのハロ；ニトロ基；例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等の1乃至5個の炭素原子を含むアルコキシ基が含まれる。

【0036】他に有用であると考えられる光学的増白剤は、1971年発行の「合成色素の化学」、第5巻、ページ618乃至637及び640に掲載されている。薄膜形成していない光学的増白剤は、脂肪族部分を一端又は両端の環に結合させることにより薄膜形成化する。本発明の有機EL装置のルミネセンスゾーンを形成するのに特に好ましい材料は、(一般的には、8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンと呼ばれる)オキシンのキレートを含む金属キレート化したオキシノイド化合物である。かかる化合物は、高い性能レベルを示すと共に、薄膜の形で容易に製造される。考え得るオキシノイド化合物の例は構造式(III)：

【0037】

【化6】



【0038】を充たすオキシノイド化合物であり、式中：M^tは金属を表わし；nは1乃至3の範囲の整数を表わし；Z²は少なくとも二つの融合した芳香族環を有する核を完成させる原子を各式で別個に表わす。

【0039】前述の説明より、金属は一価、二価、又は三価の何れでもよいことが分かる。上記金属は、例えば、リチウム、ナトリウム、又は、カリウムの如くのアルカリ金属；マグネシウム又はカルシウムの如くのアルカリ土類金属；ホウ素又はアルミニウムの如くの土類金属の何れでもよい。一般的に、金属をキレート化させるのに使用できることが周知の全ての一価、二価、又は三価の金属を利用し得る。

【0040】Z²は、その一方にアゾール又はアジン環が存在する少なくとも二つの融合した芳香族環を含む複素環式核を完成させる。脂肪族環及び芳香族環の両方を含む付加的な環は、必要があれば、上記二つの必要とされる環と共に融合してもよい。機能の改良を伴わない分子容量の増加を回避するため、環の原子数は18個以下に保たれることが好ましい。

【0041】薄膜を形成するために使用し得る金属化したオキシシンを含む有用なホスト材料を以下に列挙する：

- 10 HM-1 トリスオキシシンアルミニウム [トリス(8-キノリノール)アルミニウムとしても周知]
- HM-2 ビスオキシシンマグネシウム [ビス(8-キノリノール)マグネシウムとしても周知]
- HM-3 ビス[ベンゾ{f}-8-キノリノール]亜鉛
- HM-4 ビス(2-メチル-8-キノリノール)酸化アルミニウム
- HM-5 トリスオキシシンインジウム [トリス(8-キノリノール)インジウムとしても周知]
- 20 HM-6 トリス(5-メチルオキシシン) [トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウムとしても周知]
- HM-7 オキシシンリチウム [8-キノリノールリチウムとしても周知]
- HM-8 トリスオキシシンガリウム [トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウムとしても周知]
- HM-9 ビス(5-クロロオキシシン)カルシウム [ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウムとしても周知]
- 30 HM-10 ポリ[亜鉛(II)-ビス-(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタンとしても周知]
- HM-11 エピンドリジオン ジリチウム
- HM-12 1, 4-ジフェニルブタジエン
- HM-13 1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタジエン
- HM-14 4, 4'-ビス[5, 7-ジ(t-ペンチル-2-ベンゾクサゾリル)]スチルベン
- HM-15 2, 5-ビス[5, 7-ジ(t-ペンチル-2-ベンゾクサゾリル)]チオフェン
- 40 HM-16 2, 2'-(1, 4-フェニレンジピニル)ビスベンゾチアゾール
- HM-17 4, 4'-(2, 2'-ビスチアゾリル)ビフェニル
- HM-18 2, 5-ビス[5-(α, α-ジメチルベンジル)-2-ベンゾクサゾリル]チオフェン
- HM-19 2, 5-ビス[5, 7-ジ(t-ペンチル)-2-ベンゾクサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフェン
- HM-20 トランス-スチルベン
- 50 上記のホスト材料は正孔及び電子の注入に応じて光を放

出することが知られている。上記ホスト材料に、正孔電子再結合に応じて光を放出し得る少量の発光性材料を混ぜることにより、ルミネセンスゾーンから放出される光の色合いを変えることができる。理論的には、正孔電子再結合に全く同じ親和性を有するようホスト材料と発光性材料とが混合された場合に、各材料は正孔及び電子をルミネセンスゾーンに注入する際に光を放出する。認識される光の放出の色合いは両方の照射を視覚的に統合したものである。

【0042】上記の如くホスト材料と発光性材料のバランスを課することは非常に制限的であるので、発光性材料が光放出に好ましい部位を与えるよう発光性材料を選択することが好ましい。発光性材料の一部分だけが光放出に好ましい部位を与える場合には、ホスト材料に特有のピーク強度波長の発光は、発光性材料に起因する新しいピーク強度波長の発光のため完全に弱められる。かかる効果を充分に得ることのできる発光性材料の最低限の部分は、特定のホスト材料及び発光性材料を選択することによって変わるが、ホスト材料のモル数に基づいて約10モルパーセントを越える発光性材料を使用する必要がある場合はなく、1モルパーセントを越える発光性材料を使用する必要があることは殆どない。一方、発光性材料が存在しない場合に光を放出し得るすべてのホスト材料に対し、存在する発光性材料を極めて少量に、特に、ホスト材料に基づいて約10⁻³モルパーセント未満に制限することにより、ホスト材料に特有の波長における発光を維持させ得るようになる。従って、光の放出に好ましい部位を与え得る発光性材料の部分を選択することにより、放出波長の全体的又は部分的なシフトを行い得る。これにより、本発明のEL装置のスペクトル放出は、機能すべき応用に適合するよう選択しバランスさせることが可能である。

【0043】光の放出に好ましい部位を提供し得る発光性材料の選択により、必然的に発光性材料の性質はホスト材料の性質に関連付けられる。ホスト材料は、発光性材料が光放出のための分子部位を提供する場合には注入された正孔及び電子の収集器と見なすことができる。ホスト材料に存在する場合に光の放出の色合いを変えることのできる発光性材料を選択する際の一つの重要な関係は二つの材料の還元ポテンシャルの比較である。光の放出の波長をシフトさせることを先に説明した発光性材料はホスト材料よりも負性の小さい還元ポテンシャルを示した。電子ボルト単位で測定された還元ポテンシャルは、その修正された測定方法と共に文献に広く記載されている。上記の比較は、絶対値の比較ではなく、望ましくは還元ポテンシャルの比較であるため、発光性材料とホスト材料の還元ポテンシャルが同様に測定される場合には、還元ポテンシャル測定に許容されるすべての方法を利用することができる。好ましい酸化及び還元ポテンシャル測定法は、1973年にアカデミックプレスから出版

された「撮影感度(Photographic Sensitivity)」の第15章にコックス(R. J. Cox)により報告されている。

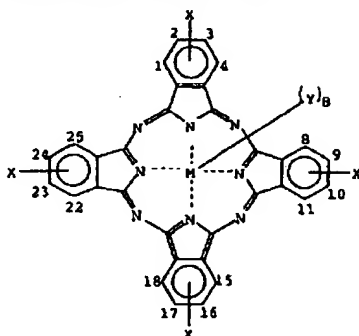
【0044】ホスト材料に存在する場合に光の放出の色合いを変えることのできる発光性材料を選択する際の第2の重要な関係は、二つの材料のバンドギャップポテンシャルの比較である。光の放出の波長をシフトさせることを先に示した発光性材料はホスト材料よりも小さいバンドギャップポテンシャルを示した。分子のバンドギャップポテンシャルは基底状態と第1の単一状態とを隔離する電子ボルト(eV)における差として求められる。バンドギャップポテンシャルとその測定法は文献に広く記載されている。ここで説明するバンドギャップポテンシャルは、吸収のピークに対し深色性があり吸収ピークの強度の10分の1の強度の吸収波長において電子ボルト(eV)で測定されたものである。かかる比較は、絶対値の比較ではなく、望ましくはバンドギャップポテンシャルの比較であるため、発光性材料とホスト材料の両方のバンドギャップが同様に測定されるなれば、バンドギャップの測定法として許容されるすべての方法を利用し得ることが明らかである。かかる測定法の一例は、1967年にウィリーから発行されたガットマン(F. Gutman)とリヨン(L. E. Lyons)の著による「有機半導体」の第5章に記載されている。

【0045】発光性材料の無い場合にそれ自体で光を放出し得るホスト材料が選択される場合に、ホスト材料単独の特性を示す放出波長における光放出の抑制と、発光性材料の特性を示す波長における発光の増強は、ホスト材料と発光性材料のスペクトル結合が行われるときに生じることが観察された。スペクトル結合とは、ホスト材料単独の特性を示す放出波長と、ホスト材料が無い場合の発光性材料の光吸収波長との間に重なり合いが存在することを意味する。最適なスペクトル結合は、ホスト材料単独の最大の放出が発光性材料単独の最大の吸収と実質的に±25nmの範囲内で一致する場合に得られる。實際上、有利なスペクトル結合は、ピークの幅と、その深色側及び浅色側の傾きに依存して最大で100nm以上の差のあるピーク放出及び吸収波長で得られる。ホスト材料と発光性材料との間のスペクトル結合が最適には達しない場合を想定すると、発光性材料の浅色側の遷移がより効果的な結果を生ずる。

【0046】前述の説明はそれ自体が正孔及び電子注入に応じて光を放出するホスト材料に関して行っているが、實際上、ホスト材料自体の光の放出は、発光性材料からの光の放出が上述の種々の関係の何れか一つ又はその組合せにより助けられる場合に、完全に止めることができる。光放出の役割を発光性材料に移すことにより、ホスト材料の選択の幅が一層広がることが認められる。例えば、光を放出するために選択される材料の一つの基本的な必要条件は、内部的な吸収を回避するために、その放出する波長の光に対し低い消光係数を示す必要があ

る。本発明により、正孔及び電子の注入を維持し得るが、それ自体は効果的に光を放出し得ないホスト材料を使用できるようになる。

【0047】本発明のEL装置のルミネセンスゾーンを形成する有用な発光性材料は、ホスト材料と混合させることができ、かつ、上述の厚さの範囲を充たす薄膜の形に製造することができるものである。結晶性のホスト材料はそれ自体が薄膜形成することはないが、少量の発光性材料がホスト材料に存在することにより、単独では薄膜形成し得ない発光性材料を使用し得ようになる。好ましい発光性材料はホスト材料と共通の相を形成する材料である。適当であることが分かった発光性フタロシアニン化合物は、赤又は濃い赤色の領域で発光し、ホスト材料に分子レベルで分散する。発光性材料をホスト材料



【0050】を有し、式中：Xは、nが0乃至20を表わす場合のC、H、 \dots 、或いは、ハロゲン又はシアノ基から選択することができる。その上、Xは、水素、メチル、エチル、t-ブチル、n-ペンチル、Cl、F、Br、CN、OCH₃、及びOC₂H₅から選択することも可能である。Xは、フタロシアニンのC₁-C₄、C₅-C₈、C₉-C₁₂、又はC₁₃-C₁₆の位置を置換させることができ；Mは、2H、又は、Mg、Li、Na、Ca、Zn、Al、Ga及びInよりなる群から選択される金属である。

【0051】(Y)は、Bが0又は1を表わし、Bが1である場合に、Yは、ハロゲン、或いは、有機化合物を含むアルコキシル又はフェノキシルである。ここで、項Bが0であることは、Mが二価、例えば、マグネシウムである場合には(Y)は存在しないことを意味する。ハロゲンは、塩素又はフッ素から選択することができる。アルコキシル又はフェノキシル有機化合物は、式：
-O-X''

を有し、式中、X''は、アルキル、フェニル又はフッ素化されたフェニルである。

【0052】(Y)として使用するのに好適な化合物は、式：

に分散させるのに都合のよい方法は何れでも採用することができるが、好ましい発光性フタロシアニン材料は、ホスト材料と共に真空蒸着される。

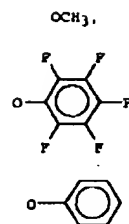
【0048】従って、本発明によれば可視領域を超える放出波長を有するEL光源を設けるためには、発光性フタロシアニン化合物はエミッタとして極めて好適であることが分かった。かかるフタロシアニン化合物は、660乃至780nm、典型的には、680乃至730nmの範囲の波長を有するルミネセンスを生じ、ピークの光感受性は700nm付近にある。本発明において極めて好適であるフタロシアニン化合物は構造式(IV)：

【0049】

【化7】

【0053】

【化8】

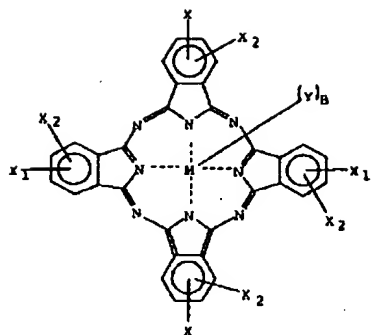


【0054】を含む。構造式(IV)において、Mg、Al又はHは好ましい材料である。以下の構造は構造式(IV)の変形であり構造式(IVa)：

【0055】

【化9】

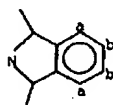
17



【0056】と呼び、式中、 X_1 及び X_2 は、以下の相対的位置：

【0057】

【化10】



【0058】に置くことができ、式中、 X_1 及び X_2 は X と同一でもよく、 X_1 は X_2 と同一でもよい。 X_1 及び X_2 は、“a” 及び “b” の何れの位置でもよく；或いは、 X_1 は “a” の位置であり、かつ、 X_2 は “b” の位置でもよく；或いは、 X_1 は “b” の位置であり、かつ、 X_2 は “a” の位置でもよく；或いは、これらの如何なる組合せでもよい。 X_1 及び X_2 は、共に、置換された、又は、置換されていない芳香族環の要素を構成する。その他の構成物は構造式 (I V) の構成物と同じである。

【0059】以下に、本発明において有用な発光性フタロシアニン化合物の例を挙げる：

フタロシアニン マグネシウム

金属を含まないフタロシアニン

フタロシアニン ジリチウム

フタロシアニン クロロアルミニウム

フタロシアニン フルオロアルミニウム

テトラ-*tert*-ブチル フタロシアニン

テトラ-*tert*-ブチルフタロシアニン マグネシウム

ナフタロシアニン マグネシウム

金属を含まないナフタロシアニン

本発明において、発光性フタロシアニン化合物は、不純物がドーブされたルミネセンスゾーンを構成するホスト材料の0.01乃至3体積%、好ましくは、0.05乃至1体積%をなす。Alqホスト材料中のMgPcの如くの場合に、その量は0.5乃至1.5体積%の範囲にある。

18

【0060】本発明の一形態において、ルミネセンスゾーンを形成する材料は、EL装置のカソードと正孔注入ゾーンの間に挟まれ双方に接触する一つの均一な層でもよい。他の構造として、ホスト材料を含み発光性材料は含まない別の層をルミネセンスゾーンとカソードの間に挟んでもよい。付加的に挿入される有機電子注入層は従来の如何なる形のものでもよいが、電子注入層と、ルミネセンスゾーンを形成する層は、共に薄膜（1 μ m未満の厚さ）の形で存在することが好ましく、上記の層を組み合わせた厚さはルミネセンスゾーンに対し先に示した厚さよりも大きくはないことが最も好ましい。

【0061】本発明のEL装置の有機ルミネセンス媒体は、少なくとも二つの別個の有機層を有し、その少なくとも一つの層はカソードから注入された電子を輸送するゾーンを形成し、少なくとも一つの層はアノードから注入された正孔を輸送するゾーンを形成することが好ましい。バンスライケ等の米国特許第4,720,432号明細書に一層具体的に記載されている如く、後者の層は、一つの層がアノードと接触して置かれ正孔注入ゾーンを提供

し、残りの層は正孔注入ゾーンを形成する層と電子輸送ゾーンを提供する層との間に挟まれ正孔輸送ゾーンを提供する、少なくとも二つの層から形成されることが好ましい。以下では、本発明の有機EL装置の好ましい一実施例について説明する。この実施例は、バンスライケ等により示された如く、少なくとも二つの別個の有機層を使用するが、正孔注入ゾーンを形成する層又は正孔輸送ゾーンを形成する層は何れも、残りの層が双方の役割を果たす場合に省いてよいことが認められる。本発明の有機EL装置の初期及び持続的な性能レベルは、以下に説明する別個の正孔注入及び正孔輸送層を組み合わせる際に一層増強される。

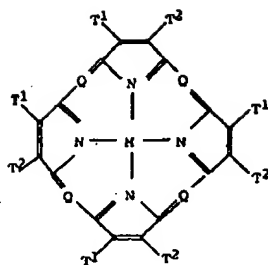
【0062】ポルフィリン系化合物を含む層は、有機EL装置の正孔注入ゾーンを形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィリン自体を含むポルフィリン構造から得られるか、又はかかるポルフィリン構造を含む化合物であれば天然又は合成の何れでもよい。アドラー(Adler)の米国特許第3,935,031号明細書、タン(Tang)の米国特許明細書第4,356,429号に記載され、その内容をここに引用する全てのポルフィリン系化合物を使用し得る。

【0063】好ましいポルフィリン系化合物は、構造式(XVII)：

【0064】

【化11】

19

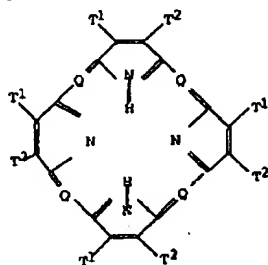


【0065】を有し、式中：Qは、 $-N=$ 又は $-C(R)=$ を表わし；Mは、金属、金属酸化物、又は金属ハロゲン化物を表わし；Rは、水素、アルキル、アラルキル、アリル、又はアルカリルを表わし； T^1 及び T^2 は、水素を表わすか、或いは、共にアルキル又はハロゲンの如くの置換基を含む不飽和6員環を完成させる。

【0066】上記6員環は、炭素、硫黄、及び窒素の環式原子より形成される環であることが好ましい。好ましいアルキル部分はおよそ1乃至6個の炭素原子を含み、フェニルは好ましいアリル部分を構成する。ポルフィリン系化合物の他の好ましい形態は、二つの水素を金属原子に置換している点で構造式(XVII)の化合物とは相違し、式(IXX)：

【0067】

【化12】



【0068】で示される。有用なポルフィリン系化合物の非常に好ましい例は、金属を含まないフタロシアニンと、金属を含有するフタロシアニンである。一般的なポルフィリン系化合物と、特定のフタロシアニンは、如何なる金属をも含有し得るが、かかる金属は2以上の正の原子価を有することが好ましい。好ましい金属の例は、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、及び特に、銅、鉛、及びプラチナが好ましい。

【0069】有用なポルフィリン系化合物の例を以下に示す：

PC-1 ポルフィリン

PC-2 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン銅(II)

20

PC-3 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛(II)

PC-4 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛(II)

PC-5 フタロシアニン酸化シリコン

PC-6 フタロシアニン塩化アルミニウム

PC-7 フタロシアニン(金属を含有せず)

PC-8 フタロシアニンシリチウム

10 PC-9 テトラメチルフタロシアニン銅

PC-10 フタロシアニン銅

PC-11 フタロシアニンフッ化クロム

PC-12 フタロシアニン亜鉛

PC-13 フタロシアニン鉛

PC-14 フタロシアニン酸化チタン

PC-15 フタロシアニンマグネシウム

PC-16 オクタメチルフタロシアニン銅

有機EL装置の正孔輸送層は少なくとも一の正孔輸送用芳香族第三級アミンを含み、芳香族第三級アミンは、炭

20 素原子だけに結合された少なくとも一の三価窒素原子を含む化合物であり、かかる炭素原子の中の少なくとも一つは芳香族環の員であることが知られている。一つの形態において芳香族第三級アミンは、モノアリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、又は重合体アリルアミンの如くのアリルアミンである。単量体トリアリルアミンの例は、クラブフェル(Klupfel)等による米国特許第3,180,730号明細書に示されている。ビニル又はビニレン遊離基で置換され、及び/又は、少なくとも一の活性水素含有基を含む他の適当なトリアリルアミン

30 は、ブランドレイ(Brantley)等による米国特許第3,567,450号及び第3,658,520号明細書に記載されている。

【0070】芳香族第三級アミンの好ましいクラスは、少なくとも二つの芳香族第三級アミン部分を含むものである。かかる化合物には構造式(XX)：

【0071】

【化13】

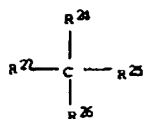


40 【0072】により表わされるものが含まれ、式中：Q¹ 及びQ² は別個に芳香族第三級アミン部分であり、Gは、炭素結合に結合するアリレン、シクロアルキレン、又はアルキレン基の如くの基、或いは、炭素を表わす。上記構造式(XX)を充たし、二つの第三級アミン部分を含む特に好ましい第三級アミンのクラスは、構造式(XXI)：

【0073】

【化14】

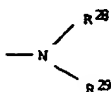
21



【0074】を充たすクラスであり、式中： R^{24} 及び R^{25} は、水素原子、アリル基、或いは、アルキル基を各々別個に表わすか、或いは、 R^{24} 及び R^{25} は、シクロアルキル基を完成させる原子を共に表わし； R^{26} 及び R^{27} は、各々別個に、ジアリル置換されたアミノ基で置換されたアリル基を表わし、構造式（XXI）：

【0075】

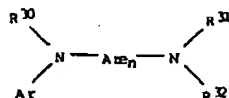
【化15】



【0076】で示され、式中： R^{28} 及び R^{29} は別個に選択されたアリル基である。他の好ましい芳香族第三級アミンのクラスはテトラアリルジアミンである。好ましいテトラアリルジアミンには、アリレン基を介して結合された式（XXII）で示される如くの二つのジアリルアミノ基が含まれる。好ましいテトラアリルジアミンには、式（XXIII）：

【0077】

【化16】



【0078】で表わされるものが含まれ、式中：Arはアリレン基を表わし；nは1乃至4の整数を表わし；Ar、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、別個に選択されたアリル基である。前述の構造式（XX）、（XXI）、（XXII）及び（XXIII）の中の種々のアルキル、アルキレン、アリル、及びアリレン部分は、各々置換してもよい。典型的な置換基には、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アリロキシ基、及び、フッ素、塩素及び臭素の如くハロゲンが含まれる。種々のアルキル及びアルキレン部分は、典型的に、およそ1乃至6個の炭素原子を含む。シクロアルキル部分は、3乃至およそ10個の炭素原子を含み得るが、典型的には、5、6又は7個の環式炭素原子、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル環式構造を有する。アリル及びアリレン部分は、好ましくは、フェニル及びフェニレン部分である。

【0079】有機エレクトロルミネセンス媒体の正孔輸

22

送層の全体は、単一の芳香族第三級アミンで形成してもよいが、本発明によれば、芳香族第三級アミンの組合せを利用することにより安定性が更に向上することが認められる。特に、以下の例で説明する如く、式（XXI）を充たす如くのトリアリルアミンを式（XXIII）で示される如くのテトラアリルジアミンと共に利用することに利点のあることが分かった。トリアリルアミンがテトラアリルジアミンと共に利用される場合に、テトラアリルジアミンは、トリアリルアミンと電子注入及び輸送層との間に挟まれた層として置かれる。

【0080】代表的な有用な芳香族第三級アミンは、ここに引用されるベルウィック（Berwick）等による米国特許第4,175,960号明細書及びバンスライク等による米国特許第4,539,507号明細書に記載されている。その上、ベルウィック等は、Nが置換され、前述のジアリル及びトリアリルアミンの環が架橋された変形とみなし得るカルバゾールを有用な正孔輸送化合物として開示している。

【0081】以下に有用な芳香族第三級アミンの例を挙

- げる：
- ATA-1 1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン
 - ATA-2 1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン
 - ATA-3 4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クアドリフェニル
 - ATA-4 ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）-フェニルメタン
 - ATA-5 N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン
 - ATA-6 4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-（4（ジ-*p*-トリルアミノ）-スチリル）スチルベン
 - ATA-7 N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル
 - ATA-8 N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル
 - ATA-9 N-フェニルカルバゾール
 - ATA-10 ポリ（N-ビニルカルバゾール）
 - ATA-11 4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）-ビフェニル

従来のすべての電子注入及び輸送化合物はカソードに隣接する有機ルミネセンス媒体の層の形成に使用することができる。かかる層は、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、及びペリレンの如くの従来より周知のルミネセンス材料と、最大でおよそ8個の融合した環を含む別の融合環式ルミネセンス材料とから形成することが可能であり、グルニー（Gurnee）等の米国特許第3,172,862号明細書、グルニーの米国特許第3,173,050号明細書、1969年発行のRCAレビュー、第30巻、ページ322-334に記載のドレスナー（Dresner）による「アントラセンの双注入形エレクトロルミネセン

ス」、及び、前述のドレスナーによる米国特許第3,710,167号明細書に示されている。上記の融合した環式ルミネセンス材料は、それ自体が薄膜(1 μ m未満)を形成することはないので、到達し得る最高のEL装置の性能レベルを実現することはないが、本発明において構成される際にかかるルミネセンス材料を組み込む有機EL装置は、従来技術のEL装置に対し性能と安定性が向上する。

【0082】本発明の有機EL装置において、有機ルミネセンス媒体の全厚を1 μ m(10,000オングストローム)未満に制限することにより、電極間に比較的低い電圧を利用する一方で、有効な光を放出すると共に電流密度を維持することが可能である。1 μ m未満の厚さの場合に、20ボルトの電圧を印加することにより、効果的な光の放出に適する 2×10^6 ボルト/cmを上回る場のポテンシャルが得られる。印加電圧を更に縮小し、及び/又は、場のポテンシャル、従って、電流密度を増加させることを可能にするため、有機ルミネセンス媒体の厚さを(0.1 μ m即ち1000オングストロームまで)薄くさせることは、装置の構造上十分に許容される範囲内である。

【0083】有機ルミネセンス媒体が行う一つの機能は、EL装置を電気的にバイアスする際に電極がショートするのを防止する誘電性障壁を設けることである。たとえ一つでも有機ルミネセンス媒体を通して延在するピンホールが存在すると、ショートが生じる可能性がある。例えば、アントラセンのような非常に結晶性のあるルミネセンス材料を一つだけ使用する従来のEL装置とは異なり、本発明のEL装置は、有機ルミネセンス媒体の全体の厚さが非常に小さい場合にショートを生じることなく製造し得る。その一つの理由は、重ね合わされた三つの層が存在するため、層内のピンホールが整列して電極間に連続的な伝導性経路が設けられる可能性は低いということである。このこと自体によって、許容し得るEL装置の性能及び信頼性を得ると共に、一層、又は、場合によっては二層の有機ルミネセンス媒体を被膜時に理想的には薄膜形成に適當ではない材料から形成することが可能である。

【0084】有機ルミネセンス媒体を形成するのに好ましい材料は、薄膜の形で各々製造することが可能であり、即ち、0.5 μ m又は5000オングストローム未満の厚さを有する連続的な層として製造し得る。有機ルミネセンス媒体の一以上の層が溶媒被膜される場合に、ピンホールの如くの構造的な欠陥のない連続的な層を保証するために薄膜形成化重合体バインダーを活性材料と共に沈積させ得る利点がある。バインダーが使用される場合、バインダーは、当然ながら、高い誘電性強度、好ましくは、少なくとも約 2×10^6 ボルト/cmを示す。適当な重合体は広範囲の周知のソルベントキャスト(solvent cast)付加及び縮合重合体から選択することが

できる。適当な付加重合体の例は、スチレン、 ϵ -ブチルスチレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、及びビニルアセートの重合体及び共重合体(三量体を含む)である。適当な縮合重合体の例は、ポリエステル、ポリカルボネート、ポリイミド、及びポリスルホンである。活性材料の不必要な希釈を防止するために、バインダーは層を形成する材料の全重量に基づいて50重量%未満に制限することが好ましい。

10 【0085】有機ルミネセンス媒体を形成する好ましい活性材料は、各々薄膜形成化材料であり、真空蒸着をすることができる。極めて薄い欠陥のない連続的な層は真空蒸着により形成することが可能である。特に、充分なEL装置の性能を実現すると共に個々の層の厚さを約50オングストローム程度に小さくすることが可能である。正孔注入層としての真空蒸着されたポルフォリン系化合物と、正孔輸送層としての薄膜形成化芳香族第三級アミン(或いは、トリアリルアミン層及びテトラアリルジアミン層よりなる)と、キレート化オキシノイド層を利用することにより、個々の層の厚さは約50乃至5000オングストロームの範囲内にあると考えられるが、層の厚さは100乃至2000オングストロームの範囲内にあることが好ましい。

【0086】有機EL装置のアノード及びカソードは、各々、都合のよい従来のすべての形態をとることができる。有機EL装置からアノードを介して光を伝達することは、光透過性サブストレート、例えば、透明又は実質的に透明のガラス製プレート或いはプラスチック薄膜に薄膜伝導性層を被膜することにより実現し得ることが利点である。一つの形態において、本発明の有機EL装置は、前述のグルニー等による米国特許第3,172,862号明細書、グルニーによる米国特許第3,173,050号明細書、1969年発行のRCAレビュー、第30巻、ページ322-334に記載のドレスナーによる「アントラセンの双注入形エレクトロルミネセンス」、及び、ドレスナーによる米国特許第3,710,167号明細書に記載されている如く、ガラスに被膜された酸化スズ、インジウムスズ酸化物より形成される光透過性アノードを有する従来の実施例の通りでも構わない。あらゆる光透過性重合体薄膜をサブストレートとして使用し得るが、ギルソン(Gillson)の米国特許第2,733,367号明細書及びスウィンドルズ(Swindells)の米国特許第2,941,104号明細書には、重合体薄膜は、特に、上記用途のために選ばれることが示されている。

40 【0087】ここで使用する用語「光透過性」は、説明している層又は素子が、少なくともある波長、好ましくは少なくとも100nmの間隔に亘る光の50%より多くを透過することを意味するに過ぎない。鏡面(非散乱)的及び拡散(散乱)的に放出される光は共に装置の望ましい出力であるので、半透明と、透明又は実質的に

透明な材料の両方が有用である。多くの場合に、有機EL装置の光透過性層又は素子は、無色又は中間的な光学密度、即ち、ある波長範囲において他の波長範囲よりも際立って高い光の吸収性を示すことはない。しかし、勿論、光透過性電極支持層、或いは、別個の重ね合わされた薄膜又は素子は、必要があれば、発光トリミングフィルタとして機能するため光吸収特性を調整し得ることが認められる。かかる電極構造は、例えば、フレミング (Fleming) の米国特許第4,035,686号明細書により開示されている。受けられる光の波長又は波長の倍数に略一致する厚さに製造された電極の光透過性伝導性層は、干渉フィルタとして機能し得る。

【0088】従来の実際的な例に対し、好ましい一形態において、本発明の有機EL装置はアノードではなくカソードを介して光を放出する。これにより、光透過性というアノードの必要条件は緩和され、實際上、アノードは本発明のかかる一形態において光に対し不透明であることが好ましい。不透明なアノードは、アノードの構造に適当な高い仕事関数を有するあらゆる金属、又は、金属の組合せにより形成することができる。好ましいアノードの金属は4電子ボルト (eV) を上回る仕事関数を有する。適当なアノードの金属は、以下に列举する高い (4 eV) 仕事関数の金属の中から選ぶことが可能である。不透明なアノードは、支持層上に不透明な金属層の

形で、或いは、別個の金属箔又はシートとして形成し得る。

【0089】本発明の有機EL装置は、上記の目的に有用であることを既に説明した大小の仕事関数の金属を含むあらゆる金属から構成されるカソードを使用し得る。小さい仕事関数の金属と少なくとも一の他の金属の組み合わせのカソードを形成することにより、予期せぬ製造上、性能上、及び安定性の利点が得られた。ここでは、小さい仕事関数の金属は、4 eV未満の仕事関数を有する金属を意味するものと定義する。一般的に、金属の仕事関数が小さくなるにつれて、有機ルミネセンス媒体への電子注入に必要とされる電圧は低下する。しかし、仕事関数の最も小さい金属であるアルカリ金属は、簡単な装置構成及び構成処理で安定的なEL装置性能を得るには反応性が高すぎるので、本発明の好ましいカソードから除外 (不純物が混入される場合は別として) される。

【0090】上記カソードに対し選択し得る小さい仕事関数の金属 (アルカリ金属以外) を元素の周期表の周期順に0.5 eVの仕事関数のグループに分類して以下に列举する。ここに示されるすべての仕事関数は、1969年にニューヨークのウィレイ (Wiley) から発行されたSzeの「半導体装置の物理」の366 ページに記載されている。

【0091】

周期	元素	eVグループ毎の仕事関数
2	ベリリウム	3.5-4.0
3	マグネシウム	3.5-4.0
4	カルシウム	2.5-3.0
	スカンジウム	3.0-3.5
	チタン	3.5-4.0
	マンガン	3.5-4.0
	ガリウム	3.5-4.0
5	ストロンチウム	2.0-2.5
	イットリウム	3.0-3.5
	インジウム	3.5-4.0
6	バリウム	~2.5
	ランタン	3.0-3.5
	セリウム	2.5-3.0
	プラセオジウム	2.5-3.0
	ネオジウム	3.0-3.5
	プロメチウム	3.0-3.5
	サマリウム	3.0-3.5
	ユウロピウム	2.5-3.0
	ガドリニウム	3.0-3.5
	テルビウム	3.0-3.5
	ジスプロシウム	3.0-3.5
	ホルミウム	3.0-3.5
	エルビウム	3.0-3.5
	ツリウム	3.0-3.5
	イッテルビウム	2.5-3.0

27

ルテチウム
ハフニウム
7 ラジウム
アクチニウム
トリウム
ウラン

上記の一覧から、利用可能な小さい仕事関数の金属の殆どは、第IIa族又はアルカリ土類金属と、第II族の金属（希土類金属、即ち、イットリウム及びランタノイドは含まれるが、臭素及びアルミニウムは含まない）と、アクチノイド族の金属に属する。アルカリ土類金属は、入手が容易、安価、取扱いが簡単、及び、環境に悪影響を与える可能性は最低限であるため、本発明のEL装置のカソードに使用する小さい仕事関数の金属の好ましいクラスを構成する。マグネシウム及びカルシウム特に好ましい。著しく高価ではあるが、上記の第II族金属、特に、希土類金属は同様の利点を有し、特に、好ましい小さい仕事関数の金属であると考えられる。3.0乃至4.0 eVの範囲にある仕事関数を示す小さい仕事関数の金属は、一般的にそれより小さい仕事関数を示す金属よりは安定性に優れているので、一般的に好ましい。

【0092】カソードの構成物に含まれる第2の金属には、カソードの安定性（蓄積及び動作の双方）を高める

28

3.0-3.5
~3.5
3.0-3.5
2.5-3.0
3.0-3.5
3.0-3.5

という一つの重要な目的がある。かかる金属はアルカリ金属以外のすべての金属から選ぶことができる。第2の金属自体は小さい仕事関数の金属でもよく、4 eV未満の仕事関数を有する掲記一覧の金属から選ぶことが可能であり、前述の好ましさをそのまま当てはめることができる。第2の金属が示す小さい仕事関数の範囲内で、電子の注入を容易化する際に第1の金属を補うことは当然に可能である。

【0093】或いは、第2の金属は、4 eVを上回る仕事関数を有し耐酸化性がより強い種々の金属から選択してもよく、これにより、金属製素子としてより一般的に製造される。第2の金属は、有機EL装置が製造される際に変化しないであり続ける範囲で装置の安定性に寄与する。上記カソードに対し選択し得るより大きい仕事関数（4 eV以上）の金属を元素の周期表の周期順に0.5 eVの仕事関数のグループに分類して以下に列挙する。

【0094】

周期	元素	eVグループ毎の仕事関数
2	ホウ素	~4.5
	炭素	4.5-5.0
3	アルミニウム	4.0-4.5
4	バナジウム	4.0-4.5
	クロム	4.5-5.0
	鉄	4.0-4.5
	コバルト	4.0-4.5
	ニッケル	~4.5
	銅	4.0-4.5
	亜鉛	4.0-4.5
	ゲルマニウム	4.5-5.0
	砒素	5.0-5.5
	セレン	4.5-5.0
	モリブデン	4.0-4.5
	テクネチウム	4.0-4.5
	ルテニウム	4.5-5.0
	ロジウム	4.5-5.0
	パラジウム	4.5-5.0
	銀	4.0-4.5
	カドミウム	4.0-4.5
	スズ	4.0-4.5
	アンチモン	4.0-4.5
	テルル	4.5-5.0
	タンタル	4.0-4.5
	タングステン	~4.5

レニウム	~5.0
オスミウム	4.5-5.0
イリジウム	3.5-.0
白金	5.5-.0
金	4.5-5.0
水銀	~4.5
鉛	~4.0
ビスマス	4.0-4.5
ポロニウム	4.5-5.0

上述の4 eV以上の仕事関数を有する利用可能な材料の一覧から、魅力のある大きい方の仕事関数の金属の殆どは、アルミニウム、第Ⅰb族金属（銅、銀、及び金）、第ⅠV、V、及びⅥ族の金属、第ⅦⅠⅠ族の遷移金属、特に、かかる族の貴金属であることが分かる。アルミニウム、銅、銀、金、スズ、鉛、ビスマス、テルル、及びアンチモンは、カソードに組み込むのに特に好ましい大きい方の仕事関数の第2の金属である。

【0095】仕事関数又は酸化安定性のいずれかに基づく第2の金属の選択を限定しない理由は幾つかある。第2の金属はカソードの少数の成分に過ぎない。その主要な機能の一つは第1の小さい仕事関数の金属を安定化させることであり、第2の金属は、それ自体の仕事関数と、酸化のされ易さとは別個にかかる目的を達成することは予想外のことである。

【0096】第2の金属が行う第2番目の価値ある機能は、カソードのシート抵抗をカソードの厚さの関数として低減させることである。許容範囲内の低いシート抵抗レベル（1平方当たり100オーム未満）は薄いカソードの厚さ（250オングストローム未満）で実現させることが認められるので、高いレベルの光透過性を示すカソードを形成することができる。これにより、許容範囲内の低い抵抗レベルと、高い電子注入性能とを有し、非常に安定的な、薄い、透明性のあるカソードが最初に得られる。かくして、本発明の有機EL装置を光透過性カソードで構築することが可能であり（必要性はない）、有機EL装置は電極の領域を介して光の放出を行うために光伝導性のアノードを有する必要性はない。

【0097】第2の金属が行うことが知られている第3番目の価値ある機能は、第1の金属をEL装置の有機ルミネセンス媒体に真空蒸着させるのを容易化することである。蒸着において、真空チャンバの壁に沈積する金属は、第2の金属が同時に沈着させられる場合には、有機ルミネセンス媒体に沈積する金属より少ない。有機EL装置の安定化と、薄いカソードのシート抵抗の低減と、有機ルミネセンス媒体による第1の金属の受入れの促進における第2の金属の効果を以下の例により示す。

【0098】上記の利点を得るために非常に少ない割合だけの第2の金属の存在が必要とされる。実質的な改良を行うため第2の金属に必要とされる量はカソードの全金属原子の約0.1%に過ぎない。第2の金属自体が小

さい仕事関数の金属である場合に、第1及び第2の金属は共に小さい仕事関数の金属であり、どちらが第1の金属であり、どちらが第2の金属であると見なすかは重要ではない。例えば、カソード組成物は、一方の小さい仕事関数の金属がカソードの金属原子の約0.1%である場合から、第2の小さい仕事関数の金属が全金属原子の約0.1%である場合まで変わる。好ましくは、二つの金属の一方は全金属量の少なくとも1%であり、最適的には少なくとも2%である。

【0099】第2の金属がかなり高い方（少なくとも4.0 eV）の仕事関数の金属である場合に、小さい仕事関数の金属は、好ましくは、カソードの全金属原子の50%を上回る。これは、カソードによる電子注入効率の低下を防止するためであるが、第2の金属がカソードの全金属原子の20%に達しない場合にも第2の金属を付加する利点の本質的に得られることが観察時に分かった。

【0100】上述の説明は、二つの金属の組み合わせでカソードを形成する場合に係るものであるが、勿論、三つ、四つ、或いは、それ以上の個数の金属の組み合わせは実現可能であり、必要に応じて使用されることが認められる。上記の第1の金属の割合は、小さい仕事関数の金属のすべての都合のよい組合せによって得ることができ、第2の金属の割合は、大きい、及び/又は、小さい仕事関数の金属のすべての組合せにより得ることが可能である。

【0101】第2の金属又は金属群は、電気的伝導性を増大させることを期待できるが、カソードの金属の全体に対する割合は少ないので、第2の金属は電気的伝導性のある形で存在する必要はない。第2の金属又は金属群は、化合物（例えば、鉛、スズ、又は、アンチモンテルル化物）、或いは、1以上の金属酸化物又は塩の形の如く酸化された形で存在してもよい。第1の小さい仕事関数の金属又は金属群は、カソード金属内容物の多数部分を占め、確かに電子伝導性があるので、エージング中に酸化が起こる可能性はあるが元素の形で利用することが好ましい。

【0102】第1の金属だけをサブストレータ又は有機ルミネセンス媒体に沈積させる場合に、溶液、或いは、好ましくは蒸気相の何れかから、最初に空間的に分離された第1の金属の沈積物が次の沈積のための核を形成す

る。次の沈積により、かかる核は微結晶に成長する。微結晶の不均一かつ無秩序な分散が生じ、不均一のカソードが得られる。核形成及び成長段階の少なくとも一方で、好ましくは、両方の段階で第2の金属を存在させることにより、単一の元素が生じる高い対称度は低減される。二つの物質が全く同一の晶癖とサイズを有する結晶性セルを形成することはないので、あらゆる第2の金属は、少なくとも微結晶の成長を妨げるよう作用する程度まで対称度を低減させる。第1及び第2の金属が特有の晶癖を有する場合には、空間的対称性は一層低減され、微結晶の成長は一層妨げられる。微結晶の成長を妨げることにより、付加的な核形成部位の形成が助けられる。かくして、沈積部位の数は増加し、より均一な被膜が得られる。

【0103】特定の金属の選択に依存して、サブストレートとの適合性がより優れている第2の金属は、第1の金属の場合とは比較にならない数の核形成部位を生じ、かかる核形成部位に沈積する。上記の機構により、実際に、第2の金属が存在する場合に、第1の金属がサブストレートによって受容される効率が著しく高められるという観察結果を説明することができる。例えば、第1の金属が真空チャンバ壁に沈積する量は、第2の金属が同時に沈積する場合に減少することが観察されている。

【0104】カソードの第1及び第2の金属は、同時に沈積させられる場合には、完全に混ざり合う。即ち、第1又は第2の金属の沈積は、残りの金属の少なくとも一部分が沈積される前に完了することはない。第1及び第2の金属を同時に沈積させることが一般的に好ましい。或いは、第1及び第2の金属の沈積を順次に増加させてもよく、その限界で同時の沈積に略一致するであろう。

【0105】必要とされるものではないが、一旦形成されたカソードに後処理を施してもよい。例えば、カソードは、減圧下においてサブストレーットの安定性限界の範囲内で加熱してもよい。カソード上の別の作用は、リーディング接合又は装置のカプセル化の従来ある特徴として考えられうる。

例

本発明とその利点を以下の具体的な例により更に説明する。

例1

本発明の要件を充たす有機ルミネセンス媒体を含むEL装置は以下の方法で構築された：

(a) ガラスに被膜されたインジウム スズ酸化物の透明性アノードが設けられた。インジウム スズ酸化物は、約750オングストロームの厚さを有し、ガラスは1.1mmの厚さである。アノードは真空沈積チャンバに入れられ、チャンバは約10⁻⁶トルのベース圧力に減圧された。

【0106】(b) 100オングストロームの厚さのフタロシアニン銅の正孔注入層はインジウム スズ酸化物

の層に沈積させられた。ソース温度は約550°Cであり、沈積速度は約5オングストローム/秒であった。

(c) 600オングストロームの厚さのATA-10ポリ(N-ビニルカルバゾール)の正孔輸送層が300°Cのソース温度と約5オングストローム/秒の沈積速度で正孔注入層に沈積させられた。

【0107】(d) フタロシアニンマグネシウム(MgPc)がドーブされたトリス(8-キノリノル)アルミニウム(Alq)のエミッタ層が正孔輸送層に沈積させられた。エミッタ層は、二つの別個に制御されるソースから同時に送られるMgPcとAlqとを共-蒸発させて沈着させられた。MgPcがドーブされたAlqの適当な濃度は、共-蒸発時に沈積速度の割合を調節することにより得られる。Alqの沈積速度は約5オングストローム/秒であり、MgPcの沈積速度は約0.005オングストローム/秒であり、MgPcとAlqの体積比は、かかる特定の系に適当である約0.1%とした。

【0108】(e) Alqの電子輸送層はエミッタ層に塗布された。ソース温度は約325°Cであり、沈積速度は約5オングストローム/秒であった。

(f) マグネシウムと銀の合金のカソード層は電子輸送層に沈積させられた。Mg:Ag層はマグネシウムと銀のソースを共-沈積させることにより得られた。MgとAgの体積比が10:1である場合に、厚さは2000オングストロームであった。

【0109】上記の例に従って調製されたEL装置のスペクトル特性を図5に示す。同図において、ELのスペクトル放射出力は放出波長の関数としてプロットされている。かかるEL装置は20mA/cm²の定電流源により駆動された。この電流密度におけるバイアス電圧は約10ボルトであった。ELのスペクトル放射計で記録した。28nmの半値幅を有し、中心が692nmにある狭いピークは、MgPc分子からの発光の特性を示す。660nmと780nmの間のスペクトル範囲において総和された出力は1.0ワット/m²/srである。かかる放射電力はカラー印刷紙に印刷する際に利用できる。

例2

層3におけるMgPcとAlqの割合が変えられた点を除いて例1に従ってEL装置を調製した。MgPcが存在しない場合に、ELのスペクトルにはホストのAlqから得られる緑色の発光バンドだけが現われる。2.0mA/cm²でドライブされるドーブされていないAlqセルの全出力電力は約1.8ワット/m²/srである。図6はMgPc及びAlq成分の総和されたELの出力の濃度依存性を示すグラフである。MgPcの濃度が低い、即ち、0.05%未満の場合に、ELは殆どホストのAlqに起因している。0.15%を上回る高い濃度の場合に、MgPc及びAlq両方のEL成分は出力が減少する。最適な濃度は、Alqに対し約0.1

体積%のMgPcが含まれる場合である。かかる濃度において、濃い赤色領域におけるMgPc成分からのELは、 $1.0 \text{ W/m}^2/\text{sr}$ であり、緑色で発光するドーピングされていないAlq装置の全放射電力の約50%

である。

【0110】例1に記載した如くのEL装置に使用されるフタロシアニンの幾つかのELのスペクトル特性を表1に概略的に示す。

表1

EL出力及びスペクトル特性

化合物*	Alq に対する 体積%	ピーク波長 (nm)	半値幅FWHM (nm)	EL 電力 ($\text{W/m}^2/\text{sr}$)
MgPc	0.08	692	28	0.96
H ₂ Pc	0.08	704	24	0.66
AlPcCl	0.09	708	28	0.33
AlPcXl	0.10	708	24	0.41
MgPc-TB	0.10	696	28	1.10

*かかる化合物の分子構造は構造式(IV)に記載されている。

【0111】

【発明の効果】従って上記の説明の如く、ルミネセンスエミッタとしてフタロシアニン化合物を使用する多層有機装置において700nmの領域で発光する効率的なエレクトロルミネセンス装置が得られる。本発明の濃い赤色発光エレクトロルミネセンス装置は、カラー印画紙のデジタル印刷用のアドレス可能な光源として有用である。本発明の濃い赤色エミッタは、青色及び緑色の有機ELエミッタと共に、対応するカラー印画紙のピーク感度に良好に適合する三原色を形成する。その上、一般的な支持層上で上記のエミッタを高密度アレイにモノリシック集積することにより、安価なプリンタヘッドを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】EL装置の概略図である。

【図2】EL装置の概略図である。

【図3】EL装置の概略図である。

【図4】EL装置の概略図である。

【図5】例1のEL装置に関し波長に対するスペクトル

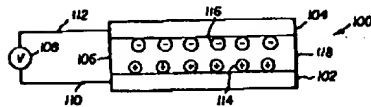
ラジアン스를プロットした図である。

【図6】Alq中のMgPcの濃度に依存するELの発光を示すグラフである。

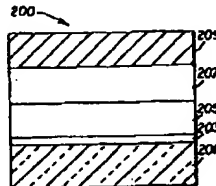
【符号の説明】

100	EL装置
102, 203, 301, 401	アノード
20, 104, 209, 309, 403	カソード
106	有機ルミネセンス媒体
108	外部電源
110, 112	伝導体
114	正孔
116	電子
118	エッジ
200, 300, 400	有機EL装置
201	透明絶縁性支持層
205, 207	有機材料層
30, 305, 405	正孔輸送層
307, 407	電子輸送層
402	ガラス支持層
404	正孔注入層
406	ドーピングされたルミネセンス層

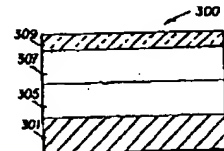
【図1】



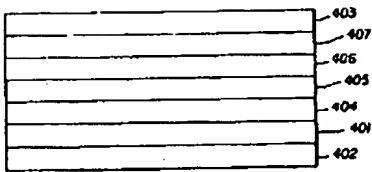
【図2】



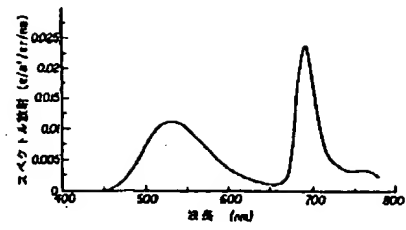
【図3】



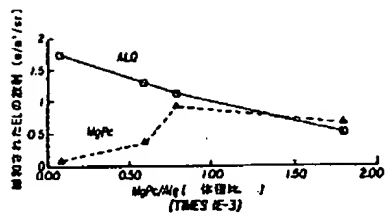
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ダスティン カンフォート
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 14615
 ロチェスター デューイ・アヴェニュー
 1454